

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-173323

(43)Date of publication of application : 11.07.1995

(51)Int.Cl.

C08J 9/28
B01D 71/34
// C08L 27:18

(21)Application number : 06-261425

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1994

(72)Inventor : MEGURO KAZUHIRO
MIZUNO TAKEYA
TERAMOTO KAKICHI
SATO HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 05273045 Priority date : 05.10.1993 Priority country : JP

(54) VINYLIDENE FLUORIDE-BASED RESIN POROUS FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a porous film, excellent in stress at breaking point, elongation, etc., and having a narrow distribution of pore diameter by adding a plasticizer to a vinylidene fluoride-based resin having a specific viscosity, cooling one surface of the resultant extruded film in a molten state with a chill roll, air-cooling the other surface and extracting the plasticizer.

CONSTITUTION: This porous film is obtained by adding 30-250 pts.wt., preferably 50-120 pts.wt. aliphatic polyester (e.g. adipic acid-propylene glycol-based polyester) as a plasticizer and preferably further 1-50 pts.wt., preferably 10-35 pts.wt. good solvent (preferably N-methylpyrrolidone) to 100 pts.wt. vinylidene fluoride-based resin having 1.4-15.0dl/g inherent viscosity, cooling one surface of the extruded film in a molten state with a chill roll at $\leq 150^{\circ}\text{C}$, air-cooling the other surface, forming the film and then extracting the plasticizer. The resultant porous film satisfies the formula, $4.0 < P1/P2 \leq 10.0$ [P1 is the average pore diameter (μm) of one surface having a large average particle diameter; P2 is the average pore diameter (μm) of the other surface].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3466734

[Date of registration] 29.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-173323

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/28	C E W	7310-4F		
B 0 1 D 71/34		9153-4D		
// C 0 8 L 27:18				

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-261425	(71)出願人	000001100 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(22)出願日	平成6年(1994)9月30日	(72)発明者	目黒 和広 茨城県竜ヶ崎市佐貫町929番地38 セレガ ハイツ205号
(31)優先権主張番号	特願平5-273045	(72)発明者	水野 斌也 茨城県土浦市東崎町13番地1-201
(32)優先日	平5(1993)10月5日	(72)発明者	寺本 嘉吉 茨城県稲敷郡阿見町大字荒川沖1807-2 モアステージ荒川沖409
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(72)発明者	佐藤 宏 茨城県新治郡玉里村大字上玉里21番地138
		(74)代理人	弁理士 三浦 良和

(54)【発明の名称】 フッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜とその製造方法

(57)【要約】

【目的】 破断点応力、破断点伸度などの機械的強度に優れ、孔径分布幅が狭く、非対称型のフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜およびその製造方法を提供する。

【構成】 膜を構成しているフッ化ビニリデン系樹脂のインヘレント粘度が1.3~15.0 (dl/g)であり、次式(A)を満足することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜。またインヘレント粘度が1.4~15.0 (dl/g)であるフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対し、脂肪族系ポリエステルを30~250重量部、好ましくは更にフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒を1~50重量部添加し、得られた組成物を押し出した溶融状態のフィルムの片面を温度150℃以下のチルロールで冷却し、他の片面を空冷して製膜した後、フィルムから可塑剤を抽出することを特徴とする前記孔質膜の製造方法。

【数1】(A) $4.0 < P_1 / P_2 \leq 10.0$

{ P_1 は大きい平均孔径を有する片表面の平均孔径 (μ m)、 P_2 は他方の片表面の平均孔径 (μ m) である。 }

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質膜を構成しているフッ化ビニリデン系樹脂のインヘレント粘度が1.3～15.0 (dl/g)であり、次式(A)を満足することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜。

【数1】 (A) $4.0 < P_1/P_2 \leq 10.0$

(P_1 は大きい平均孔径を有する片表面の平均孔径(μ m)、 P_2 は他方の片表面の平均孔径(μ m)である。)

【請求項2】 ハーフドライ法で測定した孔径 P_3 に対するバブルポイント法で測定した孔径 P_4 の比 P_4/P_3 が2.0以下である請求項1記載のフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜。

【請求項3】 次式(B)を満足することを特徴とする請求項1または2記載のフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜。

【数2】 (B) $[T_b \times E_b / (100 - \phi)] \times 100 \geq 1000$

(ϕ は空孔率(体積%)、 T_b は破断点応力(MPa)、 E_b は破断点伸度(%)である。)

【請求項4】 インヘレント粘度が1.4～15.0 (dl/g)であるフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対し、可塑剤として脂肪族系ポリエステルを30～250重量部を添加し、得られた組成物を押し出した溶融状態のフィルムの片面を温度150℃以下のチルロールで冷却し、他の片面を空冷して製膜した後、フィルムから可塑剤を抽出することを特徴とする次式(A)を満足するフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜の製造方法。

【数3】 (A) $4.0 < P_1/P_2 \leq 10.0$

(P_1 は大きい平均孔径を有する片表面の平均孔径(μ m)、 P_2 は他方の片表面の平均孔径(μ m)である。)

【請求項5】 インヘレント粘度が1.4～15.0 (dl/g)であるフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対し、可塑剤として脂肪系ポリエステルを30～250重量部およびフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒を1～50重量部を添加し、得られた組成物を押し出した溶融状態のフィルムの片面を温度150℃以下のチルロールで冷却し、他の片面を空冷して製膜した後、可塑剤および良溶媒をフィルムから抽出することを特徴とする次式(A)を満足するフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜の製造方法。

【数4】 (A) $4.0 < P_1/P_2 \leq 10.0$

(P_1 は大きい平均孔径を有する片表面の平均孔径(μ m)、 P_2 は他方の片表面の平均孔径(μ m)である。)

【請求項6】 抽出後の多孔質膜の乾燥を多孔質膜の収縮を防ぎながら行うことを特徴とする請求項4または5記載のフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜の製造方法。

【請求項7】 抽出後の多孔質膜の乾燥を多孔質膜を固

2

定しない状態でを行い、次いで延伸することを特徴とする請求項4または5記載のフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、薬剤または細菌等の精密ろ過膜として使用される多孔質膜、あるいは電池用セパレーターとして使用される多孔質膜に関し、さらに詳細には両面の平均孔径の異なる非対称構造を有し、破断点応力、破断点伸度などの機械的強度に優れ、かつ孔径分布幅の狭いフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜ならびにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より合成樹脂系多孔質膜は気体隔離分離、気液分離、固液分離などの分離膜として、あるいは絶縁材、保温材、遮音材、断熱材などとして多方面に利用されている。これらの内、特に分離膜として使用される場合には分離機能に影響を与える以下の特性が要求される。まず、多孔質膜の分離効率を目的とする適度な空孔率を有すること、分離精度の向上を目的とした均一な孔径分布を有すること、加えて分離対象物に最適な孔径を有することが求められる。また、膜構成素材の性質としては、分離対象物の特性に対する耐薬品性、耐候性、耐熱性、強度等が要求される。さらに、多孔質膜使用時における機械的強度として充分な破断点伸度、破断点応力などが要求される。現在、フッ化ビニリデン系樹脂は耐候性、耐薬品性、耐熱性、強度等に優れているため、これら分離用多孔質膜への応用が検討されている。しかしながら、フッ化ビニリデン系樹脂は、前記した優れた特性を有する反面、非粘着性、低相溶性であるため成形性は必ずしもよくない。また、多孔質膜の開発としては分離性能向上を目的とした高い空孔率、狭い孔径分布を追求する余り、機械的強度において満足すべきものは得られていなかった。このため強度を補充するために、ろ過膜として使用する場合には多孔質膜にサポートする膜を重ね合わせて機械的物性を高めて使用しているのが現状である。また、電池用セパレーターに使用される場合などには、多孔質膜が芯材に巻き付けて使用されることから、電池製造時の巻き付け工程に耐えうる十分な破断点伸度、破断点応力等の機械的物性を有することが望まれる。加えて電池用セパレーターに使用される際には、電極に使用される活物質の微粉末を遮断できる分布幅の狭い貫通孔径と多孔質膜を芯材に巻き付けた後に行われる電解液の高効率な含浸性が望まれている。また精密濾過膜として使用される際には、長期間に亘って高い濾過性を保持することが望まれている。特開平3-215535号公報には、ポリフッ化ビニリデン樹脂にフタル酸ジエチル等の有機液状体と無機微粉体として疎水性シリカを混合し、溶融成形後に有機液状体と疎水性シリカを抽出する方法が記載されており、この方法により

得られる多孔質膜は比較的大きい機械的強度を有する。しかしこの多孔質膜は膜の両面の平均孔径が比較的均一であり、本発明で提供される程度の非対称構造を有する多孔質膜ではなく、従って前記のように電池セパレーターに使用する際の電解液の高効率な含浸性、または精密濾過膜として使用する際の長期間に亘る高い透過性については期待できない。さらに、疎水性シリカを抽出するためにアルカリ水溶液を用いることから、フッ化ビニリデン系樹脂が劣化しやすい。

【0003】本発明の目的は、電池セパレーターに使用する際の電解液の高効率な含浸性、精密濾過膜として使用する際の長期間に亘る高い透過性を有し、さらに破断点伸度や破断点応力等の機械的強度に優れた非対称構造を有するフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜およびその製造方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、これら実情に鑑み鋭意研究したところ、特定のインヘレント粘度を有するフッ化ビニリデン系樹脂と特定の可塑剤などを用いて溶融押出成形により製膜し、特定の後処理をした場合に、電池セパレーターに使用する際の電解液の含浸の効率性や精密濾過膜として使用する際の長期間に亘る透過性に優れ、さらに破断点応力ならびに破断点伸度などの機械的物性に優れた非対称型フッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜が製造されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明によれば、多孔質膜を構成しているフッ化ビニリデン系樹脂のインヘレント粘度が1.3~15.0 (dl/g)であり、次式(A)を満足することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜が提供される。

【数5】(A) $4.0 < P_1/P_2 \leq 10.0$

(P_1 は大きい平均孔径を有する片表面の平均孔径(μm)、 P_2 は他方の片表面の平均孔径(μm)である。)

【0006】また本発明によれば、ハーフドライ法で測定した孔径 P_3 に対するバブルポイント法で測定した孔径 P_4 の比 P_4/P_3 が2.0以下である前記フッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜が提供される。

【0007】また本発明によれば、次式(B)を満足することを特徴とする前記フッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜が提供される。

【数6】(B) $[Tb \times Eb / (100 - \phi)] \times 100 \geq 1000$

(ϕ は空孔率(体積%)、 Tb は破断点応力(MPa)、 Eb は破断点伸度(%)である。)

【0008】また本発明によれば、インヘレント粘度が1.4~15.0 (dl/g)であるフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対し、可塑剤として脂肪族系ポリエステルを30~250重量部を添加し、得られた組成

物を押し出した溶融状態のフィルムの片面を温度150℃以下のチルロールで冷却し、他の片面を空冷して製膜した後、フィルムから可塑剤を抽出することを特徴とする次式(A)を満足するフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜の製造方法が提供される。

【数7】(A) $4.0 < P_1/P_2 \leq 10.0$

(P_1 は大きい平均孔径を有する片表面の平均孔径(μm)、 P_2 は他方の片表面の平均孔径(μm)である。)

【0009】また本発明によれば、インヘレント粘度が1.4~15.0 (dl/g)であるフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対し、可塑剤として脂肪系ポリエステルを30~250重量部およびフッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒を1~50重量部を添加し、得られた組成物を押し出した溶融状態のフィルムの片面を温度150℃以下のチルロールで冷却し、他の片面を空冷して製膜した後、可塑剤および良溶媒をフィルムから抽出することを特徴とする次式(A)を満足するフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜の製造方法が提供される。

【数8】(A) $4.0 < P_1/P_2 \leq 10.0$

(P_1 は大きい平均孔径を有する片表面の平均孔径(μm)、 P_2 は他方の片表面の平均孔径(μm)である。)

【0010】また本発明によれば、抽出後の多孔質膜の乾燥を多孔質膜の収縮を防ぎながら行うことを特徴とする前記フッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜の製造方法が提供される。

【0011】さらに本発明によれば、抽出後の多孔質膜の乾燥を多孔質膜を固定しない状態で、次いで延伸することを特徴とする前記フッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜の製造方法が提供される。以下、詳細に本発明を説明する。

【0012】本発明で使用するフッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデン単重合体の他、フッ化ビニリデンを構成単位として70モル%以上含有する共重合体、あるいはこれら重合体の混合物を使用することができ、フッ化ビニリデンと共重合されるモノマーとしては、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。また、原料となる前記フッ化ビニリデン系樹脂のインヘレント粘度としては、1.4~15.0 (dl/g)の範囲であり、好ましくは1.5~10.0 (dl/g)、さらに好ましくは1.6~8.0 (dl/g)である。原料のフッ化ビニリデン系樹脂のインヘレント粘度がこの範囲にあれば、得られる多孔質膜の破断点伸度、破断点応力等の十分な機械的強度を有する多孔質膜が形成され、また、孔径も均一な多孔質膜が形成される。なお、本発明におけるインヘレント粘度は、溶媒としてジメチルホルムアミドを用いて濃度0.4 g/d

1、温度30℃の条件下で測定した値である。また原料となるフッ化ビニリデン系樹脂のインヘレント粘度が前記範囲にあれば、得られる本発明の多孔質膜を構成するフッ化ビニリデン系樹脂のインヘレント粘度も原料のそれと殆ど変わらず、1.3～15 (dl/g) の範囲となる。なお、フッ化ビニリデン系樹脂には、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、界面活性剤などを必要に応じて適宜配合することができる。

【0013】本発明で使用する可塑剤としては、フッ化ビニリデン系樹脂を可塑化するものであり、例えばアジピン酸-プロピレングリコール系、アジピン酸-1,3-ブチレングリコール系等のアジピン酸系ポリエステル、セバシン酸-プロピレングリコール系、セバシン酸-1,3-ブチレングリコール系等のセバシン酸系ポリエステル、アゼライン酸-プロピレングリコール系、アゼライン酸-1,3-ブチレングリコール系等のアゼライン酸系ポリエステル等の脂肪酸の二塩基酸とグリコールからなる脂肪酸系ポリエステル可塑剤が例示されるが、フッ化ビニリデン系樹脂との相溶性の点から特にアジピン酸系ポリエステルが好ましい。また、可塑剤の配合量は、フッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対し30～250重量部であり、好ましくは40～170重量部、より好ましくは50～120重量部である。

【0014】本発明では、可塑剤に加え、フッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒を併用することが好ましい。これにより、比 P_4/P_3 で表される孔径分布幅のより狭い多孔質膜を得ることができる。フッ化ビニリデン系樹脂の良溶媒としては、温度20～250℃の範囲内のいずれかの温度領域でフッ化ビニリデン系樹脂を溶解できるものであり、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、プロピレンカーボネート、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、ジメチルフタレート等が挙げられるが、高温での安定性からN-メチルピロリドンが好ましい。また、良溶媒の配合割合はフッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して1～50重量部用いることが好ましく、より好ましくは10～35重量部の範囲である。

【0015】本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜の製造方法としては、フッ化ビニリデン系樹脂に可塑剤、あるいは更に良溶媒を添加した組成物を製膜したのち、可塑剤あるいはさらに良溶媒を抽出する。前記製膜法としては、一般的なフッ化ビニリデン系樹脂の溶融押出成形法を採用することができる。成形時の樹脂組成物の溶融温度としては170～250℃が好ましく、より好ましくは180～240℃である。押出は好ましくはTダイを用い、厚さ10～300μm、より好ましくは20～100μmの範囲に製膜する。その際、押し出した溶融状態のフィルムの片面を、150℃以下、好まし

くは30～100℃のチルロールで冷却し、他の片面を空冷することが好ましい。その際の空冷に関しては、エアナイフ等を用いて行ってもよい。このように片面を他の片面に比べ急冷することにより、後記抽出を経て非対称型のフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜が得られる。

【0016】前記で得られたフィルムから可塑剤あるいは更に良溶媒を抽出するための溶媒としては、フッ化ビニリデン系樹脂を溶解せず、可塑剤や良溶媒を溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、アルコール類ではメタノール、イソプロピルアルコールなど、塩素化炭化水素類では塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタンなどの溶媒を例示できる。

【0017】前記の溶媒による抽出方法は温度10～150℃、好ましくは15～100℃、さらに好ましくは20～50℃の抽出溶媒中に放置する。また、適宜振動を加え抽出を加速することができる。可塑剤あるいは良溶媒抽出後は、多孔質膜の乾燥のため温度50～150℃で、0.5～360分間熱処理をする。その乾燥の際、多孔質膜の周囲を型枠等で保持し、乾燥時の収縮を防ぐか、または、抽出と乾燥時の多孔質膜を固定しない状態で行った後、乾燥時の収縮によるしわがとれる程度まで一軸または二軸に延伸することが好ましい。

【0018】こうして本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜が得られるが、機械的強度を向上させるためにこれを更に一軸または二軸延伸してもよい。延伸は1.5～3倍が好ましい。この様に延伸された多孔質膜も前記式(A)を満足し、本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜である。

【0019】こうして得られる本発明の多孔質膜は通常、空孔率が20～80%であり、好ましくは25～60%であり、膜厚10～300μm、好ましくは10～100μmの範囲であり、ハーフドライ法で測定した孔径 P_3 が0.01～10μmであり、バブルポイント法で測定した孔径 P_4 の比 P_4/P_3 は2.0以下、より好ましくは1.8以下である。このように比 P_4/P_3 が小さいため、すなわち孔径分布幅が狭いため、分離膜として高精度の分離機能を発揮する。 P_4 が10.0μm以下の膜は精密ろ過膜に適し、 P_3 が0.01～2.0μmの膜は電池用セパレーターなどに使用できる。また前記のようにして得られる本発明の多孔質膜は、次式(A)を満足するものであり、特に好ましくは次式(B)をも満足するものである。その際、さらに好ましくは式(B)の左辺の値は5000～50000の範囲である。

$$\text{【数9】 (A) } 4.0 < P_1/P_2 \leq 10.0$$

{ P_1 は大きい平均孔径を有する片表面の平均孔径(μm)、 P_2 は他方の片表面の平均孔径(μm)である。}

$$\text{(B) } [T_b \times E_b / (100 - \phi)] \times 100 \geq 1000$$

{ ϕ は空孔率(体積%)、 T_b は破断点応力(MPa)、 E_b は破断点伸度(%)である。}

【0020】従って、前記電池用セパレーターに使用される際の電極への巻き付け操作に対しても耐えうる十分な機械的強度を有し、活物質の微粉末を遮断し得る分布幅の狭い貫通孔径を有し、さらに片面の平均孔径が他表面の平均孔径より大きい非対称構造であるため、巻き付けた後の電解液が含浸しやすいという特徴を有する。また精密濾過膜として使用された場合には、十分な分離機能を有すると共に、長期間に亘って高い透過性を発揮する。

【0021】

【実施例】以下に実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例、比較例における測定は下記方法に依った。

【0022】(測定方法)

【1. 破断点応力および破断点伸度】引張強伸度測定機(テンシロンRTM-100型、(株)オリエンテック社製)を用いてフッ化ビニリデン系樹脂多孔質平膜を幅10mm×長さ100mmに切り取り試験片とした。この試験片をチャック間距離50mm、引張速度25mm/分の条件下で破断強度および破断までの伸び量を測定し、次の式から破断点応力および破断点伸度を求めた。

【数10】破断点応力(MPa) = [(破断点強度Kgf) / 試験片の引張前の断面積(cm^2)] $\times 0.0981$,

破断点伸度(%) = [破断までの伸び量(変位量)(mm) / 50(mm)] $\times 100$

【0023】【2. 空孔率】PMIポロシメーター(Porous Materials社製)により水銀を用いた空孔容積を測定し、次の式から空孔率を求めた。なお、測定時の最大圧力は20,000PSI(1,406kg/ cm^2)とした。

【数11】

空孔率(%) = (空孔容積/多孔質膜容積) $\times 100$

【0024】【3. 孔径 P_3 】孔径 P_3 は、測定エリア20mm ϕ の試験片を用いASTM F-316-86に準拠したエタノールによるハーフドライ法によって求めた。

【0025】【4. 孔径 P_4 】孔径 P_4 は、測定エリア20mm ϕ の試験片を用いASTM F-316-86に準拠したエタノールによるバブルポイント法によって求めた。

【0026】【5. 平均孔径 P_1 , P_2 】多孔質膜の表面を走査型電子顕微鏡写真で観察し、開孔部100個の長径と短径の平均を加重平均することにより求めた。

【0027】(実施例1)インヘレント粘度が1.6(d1/g)のポリフッ化ビニリデン樹脂「PVDF」(呉羽化学工業株式会社製、KF#1600)100重量部に対して、アジピン酸系ポリエステル可塑剤(旭電

化工業株式会社製、PN-640)50重量部をヘンシルミキサーで混合した後、温度240℃で溶融押し出ししベレット化した。得られたベレットを幅350mm、リップクリアランス1.4mmのTダイを設置した溶融押出機で、温度240℃で厚さ50 μm のフィルム状に溶融押し出しし、一表面を温度60℃のチルロールで反対表面をエアナイフで冷却しながら連続したフィルムを成形した。成形されたフィルムを200mm四方に切り出し、塩化メチレン中に振動を与えながら室温で10分間浸漬して可塑剤を抽出し、収縮を防ぐため型枠で四辺を保持した状態で100℃で乾燥熟処理を30分間行い、フッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜を得た。得られたフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜を構成しているポリフッ化ビニリデン樹脂のインヘレント粘度、多孔質膜の空孔率、平均孔径 $P_1 \sim P_2$ 、孔径 $P_3 \sim P_4$ 、および破断点応力、破断点伸度を測定した。結果を表-1に示す。ここで P_1 はチルロールで冷却した面の平均孔径であり、 P_2 はエアナイフで冷却した面の平均孔径である。

【0028】(実施例2)インヘレント粘度が1.6(d1/g)のポリフッ化ビニリデン樹脂「PVDF」(呉羽化学工業株式会社製、KF#1600)100重量部に対して、アジピン酸系ポリエステル可塑剤(旭電化工業株式会社製、PN-640)50重量部およびN-メチルピロリドン17重量部をヘンシルミキサーで混合したのち、温度240℃で溶融押し出しし、ベレット化した。得られたベレットを幅350mm、リップクリアランス1.4mmのTダイを設置した溶融押出機で、温度240℃で厚さ50 μm のフィルム状に溶融押し出しし、一表面を温度60℃のチルロールで冷却し、反対表面を室温で空冷しながら連続フィルムを成形した。成形された連続フィルムを塩化メチレン中で、超音波を当てながら室温で10分間浸漬して可塑剤および良溶媒を連続抽出し、50℃の温風を当てながら得られる多孔質膜を固定しない状態で乾燥させ巻き取った後、30℃の金属ロール間で1m/分のライン速度で1.5倍の一軸延伸を行い、100℃の金属ロール上で2分間熟処理を行い、連続したフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜を得た。得られたフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜を構成しているポリフッ化ビニリデン樹脂インヘレント粘度、多孔質膜の空孔率、平均孔径 $P_1 \sim P_2$ 、孔径 $P_3 \sim P_4$ 、および破断点応力、破断点伸度を測定した。結果を表-1に示す。ここで P_1 はチルロールで冷却した面の平均孔径であり、 P_2 は空冷した面の平均孔径である。

【0029】(実施例3)インヘレント粘度が1.6(d1/g)のポリフッ化ビニリデン樹脂「PVDF」(呉羽化学工業株式会社製、KF#1600)100重量部に対して、アジピン酸系ポリエステル可塑剤(旭電化工業株式会社製、PN-150)117重量部およびN-メチルピロリドン17重量部をヘンシルミキサーで混合した後、温度200℃で溶融押し出しし、ベレット

化した。得られたベレットを幅350mm、リップクリアランス1.4mmのTダイを設置した熔融押出機で、温度180℃で厚さ50μmのフィルム状に熔融押し出しし、一表面を温度60℃のチルロールで反対面をエアナイフで冷却しながら連続したフィルムを成形した。可塑剤および良溶媒の抽出、さらに乾燥熱処理は実施例1と同様の方法で行い、フッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜を得た。得られたフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜に対し実施例1と同様の測定方法により膜性状および機械的*

*物性を測定した。結果を表-1に示す。ここでP₁はチルロールで冷却した面の平均孔径であり、P₂はエアナイフで冷却した面の平均孔径である。

【0030】(比較例1)市販のフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜 ミリポア製 デュラポアGVHP00010を用いて、実施例1~3と同様の性状項目について測定した。結果を表-1に示す。

【0031】

【表1】

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
PVDF100重量部に対する可塑剤の添加量(重量部)	50	50	117	—
PVDF100重量部に対する良溶媒の添加量(重量部)	—	17	17	—
膜を構成しているPVDFのインヘレント粘度(dI/g)	1.50	1.49	1.47	—
空孔率φ(体積%)	31	37	50	71
P ₁ (μm)	0.42	0.89	0.51	0.74
P ₂ (μm)	0.09	0.12	0.11	0.58
P ₁ /P ₂	4.7	7.5	4.6	1.3
P ₃ (μm)	0.13	0.15	0.17	0.34
P ₄ (μm)	0.22	0.22	0.22	0.47
P ₄ /P ₃	1.69	1.47	1.29	1.38
破断点応力Tb(MPa)				
MD	48.6	44.3	15.7	5.2
TD	40.4	41.9	13.5	4.9
破断点伸度Eb(%)				
MD	376	342	254	13
TD	547	596	250	27
[Tb×Eb/(100-φ)]×100				
MD	26483	24049	7976	233
TD	32027	39639	6750	456

【0032】(結果)本発明によるフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜の製造方法によれば、充分な破断点応力、破断点伸度を有する非対称型の多孔質膜が得られた。本発明による熔融押出成形以外の方法で得られた従来品(比較例1)と比較しても、孔径分布幅は使用上、従来品と遜色なかった。

【0033】

【発明の効果】本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜の製造方法によれば、破断点応力、破断点伸度等の機

械的強度に優れた多孔質膜を得ることができる。しかも、得られた多孔質膜は孔径分布幅が狭いため、より精度の高い分離が可能となる。また、本発明によるフッ化ビニリデン系樹脂多孔質膜は、高い機械的強度を有するため、補強材等による支持が不要であり、製造上ならびに使用上極めて有用性が高い。更に両面の平均孔径の異なる非対称型の多孔質膜であるので、高い透過性を長期間保持することができ、電池セパレーターとして使用する際の電解液の含浸効率がよい。